

①⑨ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 199 07 704 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 01 G 9/02**  
C 08 K 3/22  
A 61 K 7/40

②① Aktenzeichen: 199 07 704.5  
②② Anmeldetag: 23. 2. 1999  
④③ Offenlegungstag: 24. 8. 2000

⑦① Anmelder:  
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑦② Erfinder:  
Womelsdorf, Hermann, Dipl.-Chem. Dr., 51375  
Leverkusen, DE; Hoheisel, Werner, Dipl.-Phys. Dr.,  
51061 Köln, DE; Passing, Gerd, Dipl.-Ing. Dr., 50937  
Köln, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- ⑤④ Nanopartikuläres, redispergierbares Fällungszinkoxid  
⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft nanopartikuläres, re-  
dispergierbares Fällungszinkoxid, Verfahren zu dessen  
Herstellung und seiner Verwendung.

**DE 199 07 704 A 1**

**DE 199 07 704 A 1**

Die vorliegende Erfindung betrifft nanopartikuläres, redispersierbares Fällungszinkoxid, Verfahren zu dessen Herstellung und seine Verwendung. Zinkoxid findet für vielfältige Zwecke Verwendung, so z. B. als Weißpigment, als Katalysator, als Bestandteil antibakterieller Hautschutzsalben und als Aktivator für die Kautschukvulkanisation. In Sonnenschutzmitteln und Holzlasuren findet man feinteiliges Zinkoxid als UV-absorbierendes Pigment.

Mit dem Begriff "Nanopartikel" bzw. "Nanoteilchen" bezeichnet man allgemein Partikel mit einem Durchmesser von weniger als ca. 100 nm.

Zinkoxidnanoteilchen mit Partikelgrößen unterhalb ca. 30 nm sind potentiell für den Einsatz als UV-Absorber in transparenten organisch-anorganischen Hybridmaterialien, Kunststoffen, Lacken und Beschichtungen geeignet. Daneben ist auch ein Einsatz zum Schutz UV-empfindlicher organischer Pigmente möglich.

Partikel oder Partikelaggregate oder -agglomerate, die größer als ca. 30 nm sind, führen zu Streueffekten bei dem mit ihnen ausgerüsteten Substrat und damit zu einer unerwünschten Abnahme an Transparenz im Bereich des sichtbaren Lichts. Deshalb ist die Redispersierbarkeit, also die Überführbarkeit der hergestellten Zinkoxidnanoteilchen in einen kolloiddispersen Zustand, eine wichtige Voraussetzung für die oben genannten Anwendungen.

Zinkoxidnanoteilchen mit Partikelgrößen unterhalb ca. 5 nm zeigen aufgrund des Größenquantisierungseffektes eine Blauverschiebung der Absorptionskante (L. Brus, J. Phys. Chem. (1986), 90, 2555–2560) und sind daher für den Einsatz als UV-Absorber im UV-A weniger geeignet.

Bekannt ist die Herstellung von Zinkoxid durch trockene und nasse Verfahren. Die klassische Methode der Verbrennung von Zink, das trockene Verfahren (z. B. Gmelin Bd 32, 8. Auflage, Ergänzungsband, S. 772 ff), erzeugt aggregierte Partikel mit einer breiten Größenverteilung. Zwar ist es grundsätzlich möglich, durch Mahlverfahren unter Zuhilfenahme von oberflächenaktiven Agenden stabile Dispersionen herzustellen. Aufgrund der zu geringen erzielbaren Scherkräfte sind aus solchen Pulvern jedoch Dispersionen mit mittleren Teilchengrößen unterhalb ca. 30 nm nicht erzielbar.

Besonders feinteiliges Zinkoxid wird vor allem naßchemisch durch Fällprozesse hergestellt. Die Fällung in wäßriger Lösung liefert in der Regel hydroxid- und/oder carbonathaltige Materialien, die thermisch zu Zinkoxid umgesetzt werden müssen. Die thermische Nachbehandlung wirkt sich dabei auf die Feinteiligkeit negativ aus, da die Partikel dabei Sinterprozessen unterworfen sind, die zur Bildung µm-großer Aggregate führen, die durch Mahlung nur unvollständig auf die Primärpartikel heruntergebrochen werden können.

In JP-A-04 164 814 wird ein Verfahren beschrieben, welches durch Fällung in wäßrigem Medium bei erhöhter Temperatur auch ohne thermische Nachbehandlung zu feinteiligem ZnO führt. Als mittlere Teilchengröße wird, ohne Angabe des Agglomerationsgrades, 20–50 nm angegeben. Diese Partikel sind verhältnismäßig groß. Dies führt schon bei minimaler Agglomeration zu Streueffekten, die in Transparentanwendungen unerwünscht sind.

In JP-A-07 232 919 wird die Herstellung 5–10 000 nm großer ZnO-Partikel aus Zinkverbindungen durch Umsetzung mit organischen Säuren und anderen organischen Verbindungen wie Alkoholen bei erhöhter Temperatur beschrieben. Allerdings ist es auf Basis der Offenbarung dieser Anmeldung nicht möglich, Partikel mit einem mittleren Durchmesser < 10 nm herzustellen. In den in der Anmeldung aufgeführten Beispielen ist dementsprechend als kleinster mitt-

lerer Primärpartikeldurchmesser 15 nm genannt.

Weiterhin wurde versucht, durch Hydrolyse von Zinksalzen in Alkoholen direkt zu ZnO zu gelangen (Henglein et al., Chem. Phys. Lett. Chem. 1988, 122, 507–510). Bei Verwendung von NaOH als Base gelang es nicht, stabile und konzentrierte Sole ( $C_{\text{ZnO}} >> 10^{-3} \text{ Mol/L}$ ) zu erhalten.

Durch Hydrolyse von Zinkacetat mit LiOH oder Tetramethylammoniumhydroxid (Spanhel et al., JACS 1991, 113, No. 8, 2826–2833) in alkoholischer Lösung wurden konzentrierte Sole erhalten, die neben Zinkoxidnanoteilchen noch Lithiumacetat bzw. Tetramethylammoniumacetat enthielten. Damit ist zum einen eine wirtschaftliche Herstellung nicht möglich, da LiOH und Tetramethylammoniumhydroxid vergleichsweise teuer sind, zum anderen ist die Weiterverwendung der Sole stark eingeschränkt, da keine Abtrennung der Nebenprodukte der Fällung erfolgt.

Andere Verfahren zur Herstellung von nanoskaligem Zinkoxid wie das in US-A-5,391,354 beschriebene, das von Zink-Alkoxiden ausgeht, benutzen teure Ausgangsmaterialien und sind daher unwirtschaftlich.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein nanoskaliges Zinkoxid bereitzustellen, das eine starke UV-Absorption bereits im UV-A mit excellenten Dispersiereigenschaften für minimale Streuung vereinigt. Dazu mußte ein einfaches Verfahren gefunden werden, das geeignet ist, nanoskaliges Zinkoxid mit einem mittleren Primärpartikeldurchmesser zwischen 5 und 10 nm aus kommerziell verfügbaren, kostengünstigen Edukten in technischem Maßstab preiswert in einer Weise herzustellen, die es erlaubt, das Zinkoxid nach der Herstellung von den Nebenprodukten abzutrennen, ohne daß eine irreversible Aggregation der Partikel auftritt und nach Redispersierung in Form von Solen zur weiteren Verwendung bereitzustellen.

Ausgehend von der von Henglein et al. beschriebenen Methode zur Hydrolyse von Zinkacetat in alkoholischen Medien wurde nun überraschend gefunden, daß durch Hydrolyse von Zinksalzen mit Basen in Alkohol-Wasser-Gemischen Zinkoxid-Fällungen bestehend aus Zinkoxidnanoteilchen mit mittleren Primärpartikeldurchmessern < 10 nm erhalten werden können, die, nach Abtrennung der überstehenden, mit den Nebenprodukten der Fällung beladenen Lösung, durch Zugabe geeigneter Lösemittel und Lösemittelkombinationen, gegebenenfalls zusammen mit geeigneten Oberflächenmodifikatoren, vollständig zu weitgehend primärpartikeldispersen Zinkoxid-Solen redispersiert werden können, ohne daß ein signifikanter Qualitätsverlust bzgl. Monodispersität und Größe der Teilchen auftritt.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein nanoskaliges Fällungszinkoxid, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß es aus Partikeln mit einem mittleren Primärpartikeldurchmesser von < 10 nm besteht, die sowohl in organischen Lösemitteln und Lösemittelgemischen, als auch in Wasser bzw. Gemischen von Wasser mit organischen Lösungsmitteln bzw. in derartigen Gemischen, denen oberflächenmodifizierende Substanzen zugesetzt wurden, auf einfache Weise sowohl zu organischen als auch wasserbasierten, weitgehend primärpartikeldispersen Solen, redispersierbar sind.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung des Fällungszinkoxids durch basische Hydrolyse in alkoholischer Lösung, dadurch gekennzeichnet, daß man die bei der Hydrolyse zunächst entstehende Fällung reifen läßt, bis das Zinkoxid komplett ausgeflockt ist, dieses dann zu einem gelartigen Zustand verdichtet und von der überstehenden Phase, in dem die Nebenprodukte der Fällung gelöst sind, abtrennt.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorzugsweise so durchgeführt, daß man mindestens eine Zinkverbindung in einem Alkohol-Wassergemisch löst oder teilweise löst, und

durch Zugabe mindestens einer Base bei Temperaturen zwischen dem Gefrierpunkt der Lösung und deren Siedepunkt hydrolysiert. Dabei klart die bei der Zugabe der Base zunächst entstehende Fällung (im folgenden Primärfällung genannt) je nach Temperatur und Konzentration nach einigen Minuten bis Stunden zu einem transluzenten Zinkoxid-Sol auf. Aus dem Sol flockt, wiederum abhängig von Temperatur und Konzentration der Lösung, einige Minuten bis Stunden später Zinkoxid aus (Sekundärfällung). Die Sekundärfällung wird, sobald kein oder fast kein Zinkoxid mehr kolloidal dispers vorliegt, zu einem gelartigen Zustand verdichtet, bevorzugt in einer Zentrifuge, und von der überstehenden Phase abgetrennt. Das so erhaltene Fällungszinkoxid kann durch Zugabe geeigneter Lösemittel oder Lösemittelgemische oder Abmischungen von Lösemitteln oder Lösemittelgemischen mit Dispergiermitteln zu weitgehend primärpartikeldispersen Solen redispergiert werden.

Bei der in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Zinkverbindung handelt es sich vorzugsweise um salzartige Verbindungen, die in dem gewählten Wasser-Alkohol-Gemisch löslich oder teilweise löslich sind, besonders bevorzugt ist Zinkacetat, ganz besonders bevorzugt dessen Dihydrat.

Als Alkohol werden bevorzugt Monoalkohole eingesetzt, ganz besonders bevorzugt Methanol.

Der minimale Wassergehalt wird durch den Wassergehalt der eingesetzten Edukte und die Menge des entstehenden Zinkoxids bestimmt. Wasser kann darüberhinaus zugesetzt werden, um besondere Effekte zu erzielen, z. B. eine Beschleunigung der ZnO-Bildung.

Als Base können OH-Gruppen-haltige basische Verbindungen eingesetzt werden, besonders solche, die in konzentrierter Form erhältlich und in Alkohol-Wasser-Gemischen löslich sind. Dazu gehören insbesondere Natrium-, und Kaliumhydroxid und Aminbasen, wobei erstere bevorzugt sind, besonders bevorzugt ist Kaliumhydroxid.

Die Hydrolyse wird bevorzugt mit nichtstöchiometrischen Mengen Base durchgeführt, besonders bevorzugt unterstöchiometrisch, ganz besonders bevorzugt mit einem Verhältnis  $\text{Zn} : \text{OH} = 1 : 1,7$  bis  $1 : 1,95$ .

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Base in gelöster Form zur Lösung des Zinksalzes gegeben.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird mehr Zinksalz eingesetzt, als es dem Löslichkeitsprodukt in dem verwendeten Lösemittel entspricht. Durch Zugabe eines Bruchteils der für die Hydrolyse vorgesehenen Menge Base wird eine klare Lösung erhalten.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das Lösen der Edukte und die Hydrolyse unter Inertgasspülung durchgeführt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird als Zinkverbindung ein handelsübliches, grobteiliges Zinkoxid eingesetzt, das in einer vorgeschalteten Reaktion zu einer geeigneten Zinkverbindung, vorzugsweise Zinkacetat, umgesetzt wird. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung geschieht dies durch Lösung von Zinkoxid in Eisessig oder in einem Eisessig/Acetanhydrid-Gemisch in einem Methanol-Wasser-Gemisch.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt die Temperatur beim Lösen und Umsetzen zwischen  $0^{\circ}\text{C}$  und dem Siedepunkt der eingesetzten Lösemittel. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Temperatur vor und/oder während und/oder nach der Fällung bis zum Siedepunkt des Gemisches oder einer Temperatur darunter erhöht.

Die Sekundärfällung kann z. B. durch Dekantieren oder Absaugen des Überstandes isoliert werden. Dabei ist es gün-

stig, die Fällung gut zu verdichten, z. B. durch lange Absetzzeiten, da das Redispergierverhalten der Sekundärfällung vom Salz- und Lösemittelgehalt abhängt. Bei längerem Absetzen verdichtet sich die Fällung zu einem hochviskosen, gelartigen Material. Eine besonders hohe Verdichtung des Materials und damit auch eine besonders vollständige Abtrennung des Zinkoxids von den Nebenprodukten der Fällung wird durch Zentrifugation erzielt. Dabei wird ein transluzentes, festes, gelartiges Material mit hohem Feststoffanteil erhalten, welches besonders gut redispergierbar ist.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird der Salzgehalt der Sekundärfällung nach Absetzen durch Absaugen eines Teils des Überstandes und Zugabe von frischem Lösemittel verringert.

Das so erhaltene Fällungszinkoxid kann durch geeignete Maßnahmen in ein kolloiddisperses Sol überführt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung geschieht dies durch Zugabe von organischen Lösemitteln, bevorzugt polaren aprotischen Lösemitteln, ganz besonders bevorzugt Dichlormethan oder Chloroform.

Die Zugabe erfolgt bevorzugt in einem Verhältnis Fällungszinkoxid : Lösemittel von  $1 : 0,5$  bis  $1 : 10$ , besonders bevorzugt im Verhältnis  $1 : 0,5$  bis  $1 : 3$ , ganz besonders bevorzugt im Verhältnis  $1 : 0,7$  bis  $1 : 1,5$ . Die Mengenverhältnisse, die benötigt werden, um ein stabiles Sol zu erhalten, variieren je nach verwendetem Lösemittel.

Eine weitere Möglichkeit, das Fällungszinkoxid kolloiddispers zu redispergieren besteht in der Zugabe von Alkohol-Wasser-Gemischen, insbesondere Diol-Polyol-Wasser-Gemischen, bevorzugt unter Verwendung von Oberflächenmodifikatoren, wie z. B. stickstoffhaltigen Liganden (z. B. Triethanolamin).

Das erfindungsgemäße Zinkoxid kann in organisch-anorganischen Hybridmaterialien, insbesondere für den UV-Schutz von polymeren Werkstoffen, Lacken und Beschichtungen, insbesondere für Transparentanwendungen eingesetzt werden. Daneben ist auch ein Einsatz zum Schutz UV-empfindlicher organischer Pigmente möglich.

Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele weiter erläutert, ohne dabei auf diese Beispiele beschränkt zu sein.

#### Beispiel 1

439 g Zinkacetat-Dihydrat wurden in einem 6L-Kolben in 3000 g Methanol (p.a.) gelöst und mit einer Lösung von 222 g Kaliumhydroxid (86%) in 1000 g Methanol (p.a.) unter Rühren versetzt. Nach Rühren über Nacht war eine weiße, voluminöse Fällung entstanden, die nach 15 Tagen abzentrifugiert wurde. Nach der Zentrifugation betrug die Masse des gelartigen, transluzenten Rückstandes 245 g. Ein Röntgendiffraktogramm einer getrockneten Probe zeigte ausschließlich hexagonales Zinkoxid. Der Überstand wurde auf Zink und Kalium analysiert. Eine Massebilanz ergab, daß 96% des eingesetzten Kaliums mit dem Überstand abgetrennt wurden.

#### Beispiel 2

590 g Zinkacetat-Dihydrat wurden in einem 6-l-Kolben in 2000 g MeOH suspendiert. In einem zweiten Kolben wurden 302 g KOH (86%) in 1000 g MeOH gelöst. Zunächst wurden 155 ml der KOH-Lösung zur Zinkacetat-Suspension hinzugegeben. Es entstand eine klare Lösung. Danach wurde mit dem Rest der KOH-Lösung unter Rühren versetzt. Nach Rühren über Nacht war eine weiße, voluminöse Fällung entstanden, die nach 20 Tagen abzentrifugiert wurde. Nach der Zentrifugation betrug die Masse des gelar-



tigen Rückstandes 246 g. Der Überstand wurde auf Zink und Kalium analysiert. Eine Massebilanz ergab, daß 97% des eingesetzten Kaliums mit dem Überstand abgetrennt wurden.

### Beispiel 3

590 g Zinkacetat-Dihydrat wurden in einem 6-l-Kolben in 2000 g MeOH p.a. suspendiert und mit zunächst 100 ml, dann mit der Hauptmenge einer Lösung von 296 g KOH p.a. (86%) in 1000 g MeOH p.a. unter Rühren versetzt. Nach der Zugabe der 100-ml-Menge KOH-Lösung entstand eine klare Lösung. Nach 80 min Rührzeit wurde bis zum Sieden erhitzt. Nach 5 min Sieden wurde die Heizquelle entfernt. Am folgenden Tage wurde die Fällung abzentrifugiert. Die Masse des gelartigen Rückstandes betrug 296 g. Eine optische Analyse des Überstandes zeigte kein ZnO. Eine Massebilanz ergab, daß 96% des des eingesetzten Kaliums mit dem Überstand abgetrennt wurden.

### Beispiel 4

590 g Zinkacetat-Dihydrat wurden in einem 6-l-Kolben in 2000 g MeOH p.a. suspendiert und auf 60°C erhitzt. Das Zinkacetat löste sich auf. Parallel dazu wurde eine KOH-Lösung aus 296 g KOH p.a. (86%) in 1000 g MeOH p.a. unter Kühlung angesetzt. Nun wurde die KOH-Lösung zu der 60°C warmen Zinkacetat-Lösung in einem Schwung hinzugegeben. Es entstand sofort eine voluminöse, weiße Fällung, die nach etwa 5 min transluzent wurde. Es wurde bei 60°C weitere 70 min gerührt, der Ansatz war am Ende der Rührzeit milchig-weiß. Nach Entfernen der Heizquelle und Abkühlen auf Raumtemperatur setzte sich die Fällung ab. Nach 55 min Absetzzeit wurden 1,67 kg des Überstandes abgesaugt und mit 842 g MeOH p.a. versetzt. Nach 60 min Rührzeit wurde die Fällung abzentrifugiert. Es wurden 252,7 g eines gelartigen Rückstandes erhalten.

### Beispiel 5

#### Herstellung eines ZnO-Sols

245 g des in Beispiel 1 hergestellten Fällungszinkoxids wurden durch Zugabe von 163 g Methylenchlorid (p.a.) zu einem transluzenten Sol redispergiert.

Durch Auswertung von transmissionselektronenmikroskopischen Aufnahmen einer in einem Ethylenglykol-Wasser-Gemisch verdünnten Probe wurde der mittlere Primärpartikeldurchmesser der Zinkoxidpartikel zu 8 nm (Zahlenmittel) bestimmt.

### Beispiel 6

30 g eines wie in Beispiel 1 hergestellten Fällungszinkoxids wurden in 30 g Chloroform redispergiert.

Die Partikelgrößenverteilung einer solchen, mit weiterem Chloroform auf einen ZnO-Gehalt von ca. 10% verdünnten Dispersion wurde in einer analytischen Ultrazentrifuge bestimmt. Der  $d_{50}$ -Wert betrug 10,4 nm, der  $d_{90}$ -Wert 11,8 nm.

### Patentansprüche

1. Nanoskaliges Fällungszinkoxid, **dadurch gekennzeichnet**, daß es aus Partikeln mit einem mittleren Primärpartikeldurchmesser von < 10 nm besteht, die sowohl in organischen Lösemitteln und Lösemittelgemischen, als auch in Wasser bzw. Gemischen mit organischen Lösungsmitteln bzw. in Gemischen mit oberflä-

chenmodifizierenden Substanzen auf einfache Weise sowohl zu organischen als auch wasserbasierten, weitgehend primärpartikeldispersen Solen, redispergierbar sind.

2. Verfahren zur Herstellung des Fällungszinkoxids nach Anspruch 1 durch basische Hydrolyse in alkoholischer Lösung, dadurch gekennzeichnet, daß man die bei der Hydrolyse zunächst entstehende Fällung reifen läßt, bis das Zinkoxid komplett ausgeflockt ist, dieses dann zu einem gelartigen Zustand verdichtet und von der überstehenden Phase, in dem die Nebenprodukte der Fällung gelöst sind, abtrennt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Zinksalz Zinkacetat, als Base Kaliumhydroxid und als Lösemittel Methanol verwendet wird.

4. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrolyse unterstöchiometrisch durchgeführt wird.

5. Verfahren zur Herstellung von Zinkoxidsolen aus nach Anspruch 2 erhaltenen gelartigen Zinkoxidfällungen, dadurch gekennzeichnet, daß diese durch Zugabe von organischen Lösemitteln und Lösemittelgemischen, oder Wasser bzw. Wasser-Alkohol-Gemischen bzw. Gemischen mit oberflächenmodifizierenden Substanzen in einen kolloiddispersen Zustand überführt werden.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß dazu Methylenchlorid oder Chloroform verwendet wird.

7. Verwendung von Fällungszinkoxid gemäß Anspruch 1 für die Matrixmodifizierung von Polymeren, Lacken und Beschichtungen sowie für den UV-Schutz von Polymeren, Lacken und Beschichtungen und für den Schutz UV-empfindlicher organischer Pigmente.